

XP-002429584

(C) FILE CA

AN - 81:153647 CA
 TI - Organic phosphate stabilizers for polyamides and polyurethanes
 IN - Minagawa, Motonobu
 PA - Adeka Argus Chemical Co., Ltd.
 SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 29 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT - Patent
 LA - Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	JP49029339	A	19740315	JP 1972-71822	19720718
PRAI-	JP 1972-71822	A	19720718		

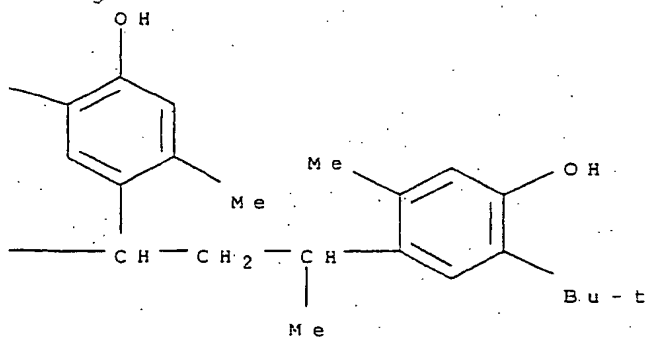
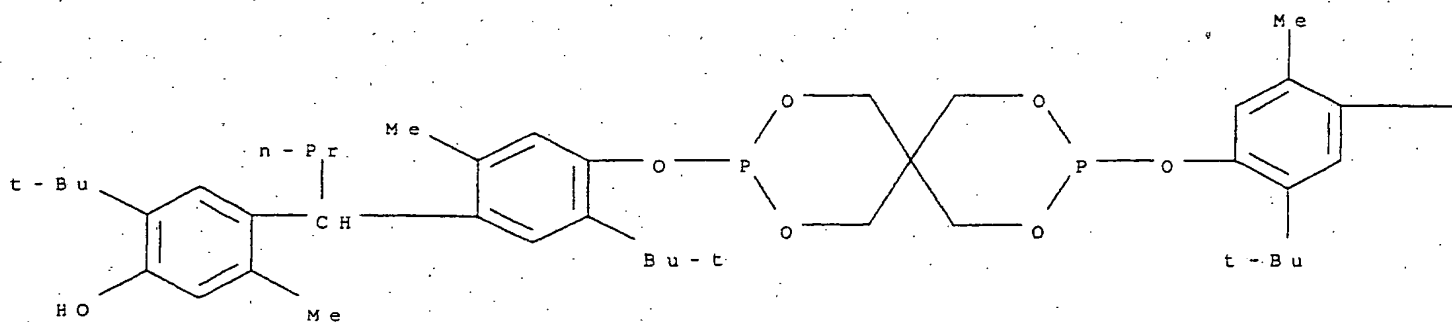
AB - Org. phosphites were stabilizers for polyamides and polyurethanes. For example, 100 parts nylon 66 [32131-17-2] contg. 0.05% TiO₂ was dissolved in 90 parts 90% HCO₂H, mixed with 1% phosphite compd. I (R = C₁₂H₂₅, R₁ = Me₃C, X = CH₂CH₂SCH₂CH₂) [53032-69-2], cast, and dried at 105.deg. to give a film which became yellow after 30 min in a 225.deg. air oven, while film not contg. I became dark brown. Other stabilizers used were, e.g. (PhO) (C₁₈H₃₇O₂CCCH₂CH₂SCH₂CH₂O) POCH₂CH₂SCH₂CH₂OP (OPh) (OCH₂CH₂SCH₂CH₂CO₂C₁₈H₃₇) [53092-39-0], I (R = p-C₈H₁₇C₆H₄, R₁ = Bu, X = (CH₂)₆, I [R = (HOCH₂)₃CCCH₂, R₁ = Bu, X = (CH₂)₆; Ph, Bu, 1,4-cyclohexanedimethylene; II; III (R = Ph); and III (R = isodecyl).

IT - 53032-74-9

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (heat stabilizers, for polyamides and polyurethanes)

RN - 53032-74-9 CA

CN - Phenol, 4,4'-[1-[5-(1,1-dimethylethyl)-4-[[9-[2-(1,1-dimethylethyl)-4-[1-[5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-2-methylphenyl]butyl]-5-methylphenoxy]-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undec-3-yl]oxy]-2-methylphenyl]-3-methyl-1,3-propanediyl]bis[2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl- (9CI) (CA INDEX NAME)



Am9



① 日本国特許庁
公開特許公報

特 許 願
昭和 47 年 7 月 18 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
新規高分子物質組成物

2. 発明者
埼玉県浦和市白幡 498 番地
アデカ・アールガス化学株式会社内
菅 川 源 信

3. 特許出願人
埼玉県浦和市白幡 1498 番地
アデカ・アールガス化学株式会社
代表者 村 田 久 人

4. 代理人
東京都中央区日本橋横山町 1 の 3 中井ビル
(6589) 井理士 古 谷 肇

5. 添附書類の目録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 委 任 状 "
(3) 願 書 副 本 "

明 細 書

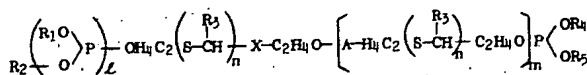
1. 発明の名称

新規高分子物質組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)~(V)で示される有機ホスファイト化合物の少くとも一種を含有することからなる安定化されたポリアミドおよびポリウレタン組成物

一般式(I)



.....(I)

〔上式において、R₁, R₂, R₄ および R₅ はそれぞれアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基およびこれらの置換された基、二価または多価フェノール残基で、1 個の水酸基が残っている基あるいはその 1 つがホスファイトエステルとなつてゐる基を示す。また R₁ と R₂ および R₄ と R₅ がそれぞれ一緒になつて環状構造を

⑪特開昭 49 - 29339

⑬公開日 昭49.(1974) 3 15

⑫特願昭 47 71822

⑫出願日 昭47.(1972) 7.18

審査請求 未請求 (全29頁)

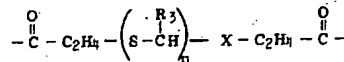
庁内整理番号

⑫日本分類

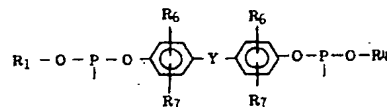
6958 45
6970 48
6660 48
6845 47

2511D52
2511D41
2511A231.61
42 D1

とつてもよい。さらに L = 0 の場合 R₂ は、アシル基または置換アシル基を示す。R₃ はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基またはこれらの置換された基を示す。X は、-S-, -S-S-, -S-S-S-,
-S-S-S-, -S-S-S-, -S-S-S- あるいは -S-S-S- を示す。A は、



または、

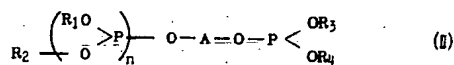


〔上式において R₆ および R₇ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基またはこれらの置換された基を示し、Y は、酸素、

硫黄あるいは二価の有機基を示す)を示す。

l, m および n はそれぞれ 0 または 1 を示す。]

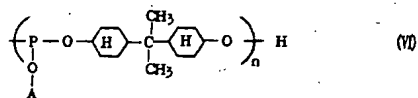
一般式(II)



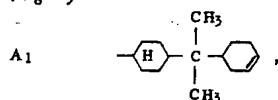
(上式において R_1, R_2, R_3 および R_4 は、それぞれアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、これらの置換された基、二価または多価フェノール残基で 1 個の水酸基が残っている基あるいはその 1 つがホスファイトエステルとなつている基を示し、また $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも 1 個が二価または多価フェノールを示す。また R_1 と R_2 および / または R_3 と R_4 がそれぞれ一緒になつて環状構造をとつてもよく、さらに $n = 0$ の場合 R_2 はアシル基または置換アシル基を示す。 n は 0 または 1 を示し、 A は主鎖が 5 ~ 6 個の炭素、酸素および / または硫黄原子で構成されるグリコール残基を示す。

縮になつて環状構造をとつてもよく、さらに $n = 0$ の場合、 R_2 はアシル基または置換アシル基を示す。 n は 0 または 1 を示し、 A はシクロヘキサンジメタノールまたはフェニルジメタノール残基を示す。 x は 1 ~ 5 の数を示す。) 一般式(V): 分子内にヒドロキシアルキルイソシアヌレート残基を有する有機ホスファイト化合物。

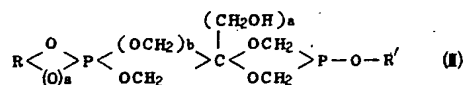
一般式(VI)



(式中、 n は 2 ~ 25 の数を表わし、 A は次の A_1, A_2, A_3, A_4 および A_5 から選ばれる残基であり、単独でも混合残基でもよい。ただし、 A_1 および / または A_2 は常に存在しなければならない。)

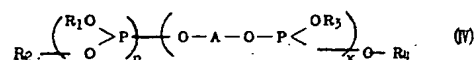


一般式(III)

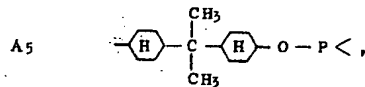
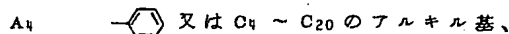
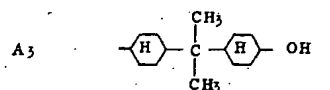
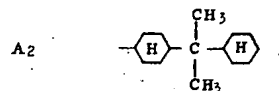


(式中 R および R' はそれぞれ 3 個以上のアルコール残基ビス又はトリスフェノール、水添ビス又はトリスフェノール残基を示す。 a および b はそれぞれ 0 または 1 を示し、かつ $a + b$ は 1 を示す。)

一般式(IV)



(上式において、 R_1, R_2, R_3 および R_4 はそれぞれアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、これらの置換された基、二価または多価フェノール残基で水酸基が残っている基あるいはその一つがホスファイトエステルとなつている基を示し、また R_1 と R_2 および / または R_3 と R_4 がそれぞれ一



3. 発明の詳細な説明

本発明は安定化された高分子物質、さらにくわしくいえば、安定化されたポリアミドおよびポリウレタン組成物に関する。

ポリアミドたとえばナイロンから織物ならびに他の成型製品を製造する時には、多量の熱を受けることが多い。また、ナイロンから作られた各種の製品は使用状態により程度の差はある

この一般式(II)中のAで表わされる主鎖が5～6個の炭素、酸素および／または硫黄原子で構成されるグリコール残基としては、ペンタメチレングリコール、1,5-ヘキサジオール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジエタノールなどのグリコールの残基がある。

$$R \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ (O)_3 \end{array} P < \begin{array}{c} (OCH_2)_b \\ | \\ OCH_2 \end{array} C \begin{array}{c} (CH_2OH)_a \\ | \\ OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{array} P - O - R' \quad (II)$$

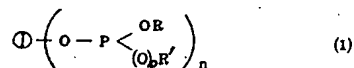
2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)フェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-1-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール¹⁾、1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-1-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼンおよびこれらの水添化物などがあげられる。

$$R_2 \left(\begin{array}{c} R_1O \\ \diagup \\ O \end{array} \right) > P \left(\right)_n \left(O - A - O - P \left(\begin{array}{c} OR_3 \\ \diagdown \\ O \end{array} \right) \right)_x O - R_4$$

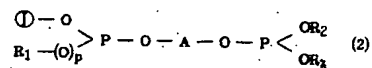
この一般式(II)中のRで表わされる3価以上のアルコール残基としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトールなどがあげられ、水酸基が残つていてもよく、またホスファイトエステルとなつていてもよい。

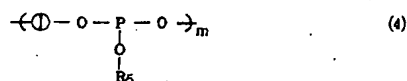
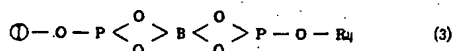
と R₂ および / または R₃ と R₄ がそれぞれ一絡になつて環状構造をとつてもよく、さらに n = 0 の場合、R₂ はアシル基または置換アシル基を示す。n は 0 または 1 を示し、A はシクロヘキサジメタノールまたはフェニルジメタノール残基を示す。x は 1 ~ 5 の数を示す。)

一般式(V)：分子内にヒドロキシアルキルイソシアヌレートを含む有機ホスファイト化合物。
この一般式(V)で表される有機ホスファイト化合物は例えば次の一般式(1)ないし(4)で表わされるような平均示性式を有する。



(但し、式中RおよびR'はそれぞれ水素原子、アルコール残基あるいはフェノール残基を示し、nは1ないし3を示し、①はヒドロキシアルキルイソシアヌレート残基を示し、pは0または1を示す。)





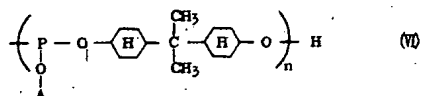
(但し、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ および R_5 はそれぞれアルコール残基、フェノール残基あるいはヒドロキシアルキルイソシアヌレート残基を示し、 A, B はそれぞれ多価アルコール残基あるいは多価フェノール残基を示す、 m は正数を示す、 P は 0 または 1 を示す。)

上記一般式 (2), (3) 式の A, B それぞれで示される多価アルコール残基あるいは多価フェノール残基としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、チオジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、フェニルジメタノール、水添ビスフェ

ノール-A、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの多価アルコール残基あるいはその誘導体が挙げられる。またメチレンビス(2,6-ジ-1-ブチルフェノール)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、メチレンビス(p-クレゾール)、4,4'-オキソビス(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-オキソビス(4-ドデシルフェノール)、4,4'-n-ブチリデンビス(2-1-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-ベンジリデンビス(2-1-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-1-ブチルフェノール)、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-1-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-1-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)-フェノール)、2,6-

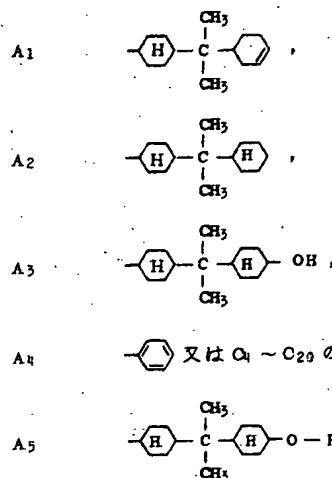
-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-1-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[3-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3級ブチルフェニル]プロピオニルオキシメチルメタン、4-オクタデシルオキシカルボニルエチル-2,6-ジ-1-ブチルフェノール、2,4,6-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-1-ブチルベンジル)-1,3,5-トリメチルベンゼンなどの多価フェノールの残基が挙げられる。

一般式 (v)



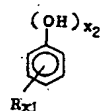
(式中、 n は 2 ~ 25 の数を表わし、 A は次の $\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3, \text{A}_4$ および A_5 から選ばれる残基であり、単独でも混合残基でもよい。ただし、 A_1 および/または A_2 は常に存在しなければ

ならない。)



本発明に酸化防止剤を添加することは、本発明の酸化劣化防止性を増大させるので使用目的に応じて適宜使用できる、これら酸化防止剤にはフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、含硫黄化合物などが含まれる。

フェノール化合物は次の構造を有している。

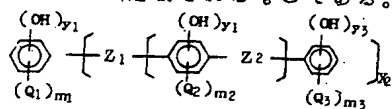


式中 R は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルアリル基、アリールアルキル基、シクロアルキル基の如き約 1 乃至 30 個の炭素原子を含有する有機基、ヘテロ環状硫黄含有基、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアシル基 ($R' \text{C}(=\text{O})$) を示し、R' はアリール、アルキルまたは水素である。X₁ および X₂ は 1 乃至 4 の正数で X₁ と X₂ の合計は 6 を越えない。代表的な一価フェノール類としては、グアイアコール (Guaiacol)、レゾルシノールモノアセテート、ヴァニリン (Vanillin)、ブチルサキシレート、2', 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 4-ジノニルフェノール、

リド、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどがある。

多価フェノール類の例としては、オルグシノール (Orcinol) プロピルガレート、カテコール、レゾルシノール、4-オクチルレゾルシノール、4-ドデシルレゾルシノール、4-オクタデシルカテコール、4-イソオクチル-フロログルシノール、ビロガロール、ヘキサヒドロキシベンゼン、4-イソヘキシルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチルレゾルシノール、2, 6-ジイソプロピルフロログルシノールなどがある。

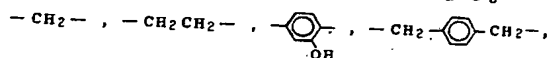
又、フェノール系酸化防止剤として使用しうる多環状フェノール類は、チオ又はオキシエーテル基またはアルキレン、アリサイクレンまたはアリレン基によつて結合された基を包含し次の式によつて定義されるものである。

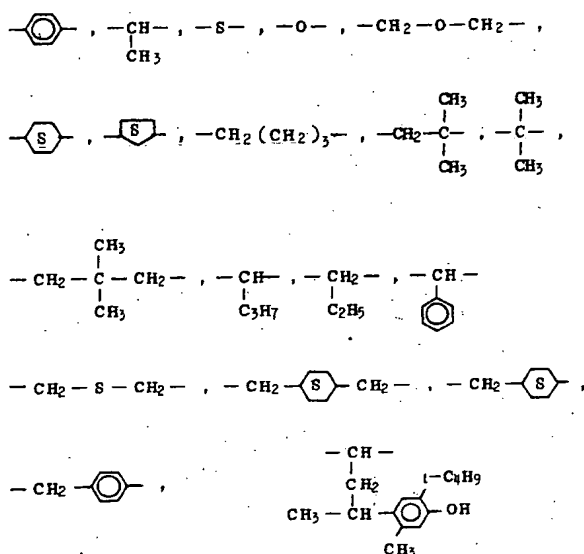


ル、2, 3, 4, 5-テトラデシルフェノール、テトラヒドロ- α -ナフトール、オルソ、メタおよびパラクレゾール、オルソ、メタおよびパラフェニルフェノール、オルソ、メタおよびパラキシレノール、カルベノール類 (The Carvenols) 対称キシレノール、オルソ、メタおよびパラドデシルフェノール、オルソ、メタおよびパラノニルフェノール、およびオルソ、メタおよびパラオクチルフェノール、オルソおよびメタ-第 3 ブチル-パラクレゾール、パラ-n-デシロキシフェノール、パラ-n-デシロキシクレゾール、オイゲノール (Eugenol)、イソオイゲノール、チモール、グリセリルモノサリシレート、メチル-パラ-ヒドロキシベンゾエート、エチル-パラ-ヒドロキシシナメート、4-ベンジルオキシフェノール、パラアセチルアミノフェノール、パラステアリルアミノフェノール、パラ-ジクロロベンゾイルアミノフェノールおよびパラ-ヒドロキシサリシルアニ

式中 Q₁, Q₂ および Q₃ はそれぞれフェニル核上の不活性置換基を、Z₁ および Z₂ は 2 価の結合基を、m₁ は 0 乃至最高 5-(x₂+y₁) の数を、m₂ は 0 乃至 3 の数を、m₃ は 0 乃至 4 の数を示し、x₁ は 0 乃至約 6 の数を、x₂ は 1 乃至 5 の数を示す。多環フェノール中のヒドロキシ基は Z₁ に対してオルソ及び/またはパラ位置にあるのが好ましい、フェニル核当たり 1 個またはそれ以上のヒドロキシ基が存在しており、y₁, y₂ および y₃ はその数を示すものである。フェニル核当たりただ 1 個のヒドロキシ基が存在するものが好ましい。フェノール性ヒドロキシ基は立体障害をうけた、すなわちヒドロキシ基に対して両オルソ位置が置換されているものであるか、またはうけていない。即ち 1 つのオルソ位置が置換されているかまたは置換されていないものである。

又はジフェニルにおけるごとく、一つの結合手であるかまたは次の如き 2 価の基である。

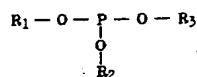




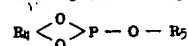
多価ビス、トリスおよびテトラキスフェノール類の例としてはメチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフエノール)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、メチレンビス(p-クレゾール)、4,4'-オキシビス

フェノール、2,4,6-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-1,3,5-トリメチルベンゼントリス((4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチルフエニル)プロピオニル)オキシエチル、イソシアヌレートなどがある。

本発明に使用することのできるホスファイトは次の一般式で表わされる。



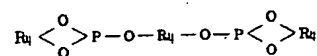
ここでR₁、R₂およびR₃は水素、アルキル基、アルケニル基、アリル基、アルアリル基、アラキル基およびシクロアルキル基からなる群から選ばれる約1乃至30個の炭素原子を有する有機基を示す。また次の一般式で示される磷を介して複素環を形成する二価の有機基をもつたホスファイトも使用できる。



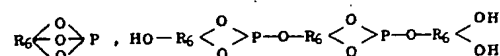
特開 昭49-29339(7)
(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-オキシビス(4-ドデシルフェノール)、4,4'-n-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフエノール)、4,4'-ベンジリデンビス(2-tert-5-メチルフエノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-tert-ブチルフエノール)、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフエノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフエノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)-フェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフエノール、1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフエニル)ブタン、テトラキス[(3-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、4-オクタデシルオキシカルボニルエチル-2,6-ジ-tert-ブチルフ

ここでR₄は約2乃至30個の炭素原子を有するアルキレン基、アリレン基、アラキレン基、アルカリレン基およびシクロアルキレン基からなる群から選ばれる二価の有機基を示し、R₅は前記R₁、R₂およびR₃と同じ意味をもつ一価の有機基を示す。

また次の一般式で示される多数の二価の有機基がポリマーを形成したホスファイトも使用できる。



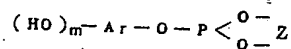
また一個あるいは二個以上の基が磷と複素環を形成した次の一般式で示されるホスファイトも本発明に使用できる。



ここにR₆は三価の有機基を示す。

さらに、特に好ましいホスファイトはビスアリル基が酸素を介して磷に結合しているホスファイトで、芳香族核の一つ又は両方に、一ある

いは二以上のフェノール性ヒドロキシ基を有するか、あるいは有していない。これらのホスファイトは次式で示される。



式中 Ar はビスアリル核、m は 0 乃至 5 の整数を示す。Z は上記 R₁ から R₆ で表わされる有機基の一つあるいは複数であり、ホスファイトの酸素原子の原子価を満足させる。Z はまた水素でもよく、(HO)_m-Ar 型のビスアリル基であってもよい。

ここで使用される「有機ホスファイト」なる語は、上述のモノー、ジーおよびトリホスファイトを含み、さらにオキソ、チオおよび混合チキソチオホスファイトをも含む。通常ホスファイトは約 60 炭素原子以上を有しないであろう。

本発明に使用される代表的ホスファイトとしては、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリ-2-エチルヘキシルホスファイト、トリ(ジメチルフェニル)ホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリ(第3-オクチルフェニル)ホスファイト、トリ(第3-ノニルフェニル)ホスファイト、トリ(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリ-α-ナフチルホスファイト、トリ(フェニルフェニル)ホスファイト、トリ(2-フェニルエチル)ホスファイト、トリドデシルチオホスファイト、トリ-p-第3-ブチルフェニルチオホスファイト、フェニルジエチルホスファイト、フェニルジ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジイソオクチルモノトリルホスファイト、モノフェニルジシクロヘキシルホスファイト、イソオクチルジフェニルホスファイト、ジイソオクチルモノフェニルホスファイト、モノブチルジクレジルホスファイト、イソオクチルジ(オクチルフェニル)ホスファイト、ジ(2-エチルヘキシル)モノ(イソオクチルフェニル)ホスファイト、ジデシルチオジフェニルホスファイト、エチレンフェニルホスファイト、エチレン-第3-ブチルホスファイト、エチレンイソオクチルホスファイト、エチレンシクロヘキシルホスファイト、エチレンイソヘキシルホスファイト等があげられる。

またアルカリ金属酸性ホスファイト、亜磷酸及び上述のトリホスファイトの R の一つまたは二つが水素であるような有機酸性ホスファイトも使用されうる。

その他のものとしては、ジ(フェニル)ホスファイト、モノフェニルホスファイト、モノ(ジフェニル)ホスファイト、ジクレジルホスファイト、モノクレジルホスファイト、ジ(0-イソオクチルフェニル)ホスファイト、ジ(p-エチルヘキシルフェニル)ホスファイト、ジ(p-第3-ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(p-第3-オクチルフェニル)ホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルホスファイト、モノ-2-エチルヘキシルホスファイト、ジイソオクチルホスファイト、モノイソオクチルホスファイト、モノドデシルホスファイト、2-エチルヘキシルフェニルホスファイト、2-エチルヘキシルn-オクチルフェニルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、ジ(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、ジ-α-ナフチルホスファイト、ジフェニルフェニルホスファイト、ジ(2-フェニルエチル)ホスファイト、ジベンジルホスファイト、モノベンジルホスファイト、n-ブチルクレジルホスファイト、ジドデシルホスファイト、デシルフェニルホスファイト、第3-オクチルフェニルホスファイト、第3-ブチルフェニルホスファイト、エチレンホスファイト、フェニルシクロヘキシルホスファイト、イソオクチルトリルホスファイト、ジテトラヒドロフルフリルホスファイト、ジフリルホスファイト等がある。

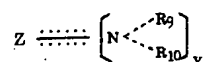
更に代表的なビスアリルホスファイトとして

は例えばビス(4, 4'-チオビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール))イソオクチルホスファイト、モノ(4, 4'-チオビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール))ジフェニルホスファイト、トリ(4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール))ホスファイト、(4, 4'-ベンジリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール))ジフェニルホスファイト、イソオクチル-2, 2'-ビス(パラヒドロキシフェニル)プロパンホスファイト、トリデシル-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール)ホスファイト、4, 4'-チオビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール)ホスファイト、2-エチルヘキシル-2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6, 1'-メチルシクロヘキシル)フェノールホスファイト、トリ(2, 2'-ビス(パラヒドロキシフェニル)プロパン)ホスファイト、トリ(4, 4'-チオビス(2-第3-ブチル-5-メチルフ

エノール)ホスファイト、イソオクチル(2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3, 5-ジノニルベンジル)-4-ノニルフエニル))ホスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエニル)ジホスファイト、テトライソオクチル-4, 4'-トリビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエニル)ジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6, 1'-メチルシクロヘキシル)フェニル)ポリホスファイト、イソオクチル-4, 4'-イソプロピリデン-ビスフェニル-ポリホスファイト、2-エチルヘキシル-2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6, 1'-メチルシクロヘキシル)フェニルトリホスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-オキシジフェニルジホスファイト、テトラ-n-ドデシル-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第3-ブチル-5-メチルフエノール)ジホスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-イソプロピリデンビスフェニルジホスファイト、トリ-トリデシルブタ

ン-1, 1', 3-トリス(2'-メチル-5'-第3-ブチルフエニル-4')トリホスファイト等があげられる。

アミン系抗酸化剤は一般的には次式の芳香族アミン類が用いられる。



ここでZはベンゼン及びナフタレン環のごとき単独又は縮合した芳香環の一又は二以上を含む芳香族核、N原子は環に対し置換基として結合されるか、又はヘテロ環における環形成原子を構成し、このヘテロ環は、それ自身、飽和又は不飽和であつてよく、又芳香族であつてもよい。又R₉及びR₁₀は環に結合されない窒素の原子価の数に従つて存在するR₉及びR₁₀は各々水素原子又は脂肪族アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又はシクロアルキル基で1乃至3.0個の炭素原子を含むものである。好ましくは、R₉及びR₁₀の各々は1乃至1.0個の炭素原子を含む。窒素が

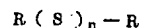
ヘテロ環基の一部である場合はR₉及びR₁₀はN-フェニルピペリジンの場合の如く一緒になり得るし、又R₉及びR₁₀の一つは2, 2', 3-トリメチルジヒドロキノリンの場合のごとく、芳香族核に結合され得る。一般式においてyは1から芳香族核上の置換基に対して利用し得る位置の最大数までの整数で、普通核当たり6又は8個である。芳香族核は、また樹脂を含むハロゲンと非反応性の他の置換基を含み得る。従つて例えば1乃至3.0個の炭素原子を含む炭化水素基、即ち脂肪族基例えばアルキル基及びアルケニル基、芳香族基例えばフェニル基、アリールアルキル基及びアルキルアリール基、シクロ脂肪族基例えばシクロアルキル基、ヒドロキシアミノフェノール基、ハロゲン原子、アルコキシ基(-OR')又はアシル基(R'-C(=O)-)ここでR'はアルキル基、アリール基又は水素原子を表わす。

代表的芳香族アミン類は次のようなものを含む。即ちイソプロポキシジフェニルアミン、ア

ニリン、N-メチルアニリン、フェニル- β -ナフチルアミン、N-ベンジルアニリン、ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、ジオクチルジフェニルアミン及びアセトシ、ブチルアルデヒド-アニリン縮合生成物、p-(p-トリル-スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、ジ-p-メトキシ-ジフェニルアミン、p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジオクチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン、N,N'-ジイソトリルエチレンジアミン、ジフェニルプロピレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジアミノフェニルメタン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、m-トルエンジアミン、6-フェニル-2,2,4-トリメチルジヒドロキノリン、6-エトキシ-2,2,4-トリ

メチルジヒドロキノリン、2,6-ジエチル-2,3,4-トリメチルジヒドロキノリン、2,2,4-トリメチルジヒドロキノリン(単量体又は重合体)、p-アミノフェノール、o-ヒドロキシ-p-フェニレンジアミン、p-ヒドロキシ-o-フェニレンジアミン、o-アミノフェノール、6-ヒドロキシ-p-トルイジン、p-ヒドロキシ-o-トルイジンなどを含む。

有機モノ又はポリサルファイドは、ポリサルファイド単位に結合された1個又は2個以上の硫黄原子を含む如何なる硫黄化合物があつてもよい。通常ポリサルファイドは15個以上の炭素原子をもたないであろう。それらは次式によつて表わされる。



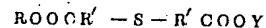
ここでnはポリサルファイド単位(S)_n中の硫黄原子の数で1乃至6の範囲の数、Rはアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、シクロアルキル基及びへ

テロ環基の如き1乃至約30個の炭素原子を有する有機基である。R基は、又チウラムポリサルファイドの場合におけるごとく窒素を或はアルコキシ基、カルボキシ基及びアルキロール基の場合におけるごとく酸素を含んでもよい。

代表的な化合物としては、n-ドデシルトリサルファイド、ジオクチルサルファイド、ジドデシルサルファイド、ジアミルサルファイド、第3-ドデシルジサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、第3-オクチルチウラムテトラサルファイド、ジメチルチウラムヘキササルファイド、テトラエチルチウラムトリサルファイド、ベンゾチアジルジサルファイド、パラ-第3-ブチルフェニルトリサルファイド、ジオクチルジチオジアセテート、ジベンジルジサルファイド、ジベンジルトetraサルファイド、ジベンジルトリサルファイド、ジオクタデシルサルファイド、ビス(2-オキシナフチル)サルファイド、ジドデシルセチルサルファイド、ジ-n-エイコシルサルファイド、ジセチルサ

ルフアイド、ジドデシルオクタデシルチオサクシネート、ジドデシルドデシルチオサクシネート、ジオクタデシルドデシルチオサクシネート、ジオクタデシルオクタデシルチオサクシネート、ジドデシルオクタデシルチオメチルサクシネート、ジドデシルドデシルチオメチルサクシネート、ジオクタデシルドデシルチオメチルサクシネート、ジオクタデシルオクタデシルチオメチルサクシネートなどがある。

チオジアルカン酸エステルは次の式を有する。



ここでRはアルキル、アルケニル、アリル、シクロアルキル及び混合アルキルアリル及び混合アルキル-シクロアルキル基の如き炭化水素基からなる群から選ばれた有機基；ヒドロキシアルキル及びヒドロキシアルキレン基をR'はそれぞれアルキレン、置換アルキレン基を示し、Yは(a)水素、(b)第二のR基、R'これはRと同一でも異なつていてもよい。(c)n個のチオジアル

カン酸エステル単位からなる重合鎖 $RO[OOR'SR'-COOXO]_n-OCR'-S-R'COOZ$

ここでZは水素、R又はY、nは鎖中のチオジアルカン酸エステル単位の数、XはRの型の二価炭化水素基；nの値は1以上、但し下述のごとく炭素原子の硫黄原子に対する比により支配される場合を除いては上限はない。及び(d)亜鉛、カルシウム、カドミウム、バリウム、マグネシウム及びストロンチウムのごとき周期律表第Ⅱ属の多価金属Mからなる群から選ばれる。

R及びY基の分子量は分子の残部についてチオジアルカン酸エステルが硫黄原子当り合計約10乃至60個の炭素原子を有する様にされる。

使用され得るチオジアルカン酸エステルとしては例えばモノラウリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ブチルステアリルチオジプロピオネート、2-エチルヘキシルラウリルチオジプロピオネート、ジ-2-エチルヘキシル-チオジプロピオネート、ジイソデシルチオジプロピオネート、イソデシルフ

エニルチオジプロピオネート、ベンジルラウリルチオジプロピオネート、ベンジルフェニルチオジプロピオネート、混合ヤシ油アルコール及びチオジプロピオン酸のジエステル、混合綿実油アルコールとチオジプロピオン酸の酸性エステル、混合牛脂脂肪アルコールとチオジプロピオン酸のジエステル、混合大豆油アルコールとチオジプロピオン酸の酸性エステル、シクロヘキシルノニルチオジプロピオネート、モノオレイルチオジプロピオネート、ヒドロキシエチラウリルチオジプロピオネート、モノグリセリルチオジプロピオン酸グリセリルモノステアレートモノチオジプロピオネート、ソルビチルイソデシルチオプロピオネート、ジエチレングリコールとチオジプロピオン酸のポリエステル、トリエチレングリコールとチオジプロピオン酸のポリエステル、ヘキサメチレングリコールとチオジプロピオン酸のポリエステル、ペンタエリスリトールとチオジプロピオン酸のポリエステル、オクタメチレングリコールとチオジプロ

ピオン酸のポリエステル、p-ジベンジルアルコールとチオジプロピオン酸のポリエステル、エチルベンジルラウリルチオジプロピオネート、ストロンチウムステアリルチオジプロピオネート、マグネシウムオレイルチオジプロピオネート、カルシウムドデシルベンジルチオジプロピオネート、モノ(ドデシルベンジル)チオプロピオン酸、チオジステアリルブチレート、ジラウリルチオジイソブチレート、2-エチルヘキシルラウリルチオジブチレート、ラウリルステアリルチオジイソブチレートなどがあげられる。

本発明に紫外線吸収剤を添加することにより、光安定性を向上させるので、使用目的に応じて適宜これらを選択して使用することが可能である。これらは、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換アクリロニトリル系、各種の金属塩または金属キレート、特にニッケルまたはクロムの塩またはキレート類、トリアジン系などが包含される。

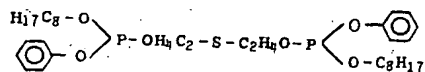
その他必要に応じて、たとえば可塑剤、金属

石鹼、エポキシ安定剤、有機キレーター、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、酸化防止剤、難燃剤、光安定剤、紫外線吸収剤、螢光剤、防曇剤、殺菌剤、金属不活性化剤、光劣化剤、非金属安定化剤、エポキシ樹脂、硼酸エステル、チオ尿素誘導体、加工助剤、離型剤、補強剤などを包含させることができる。

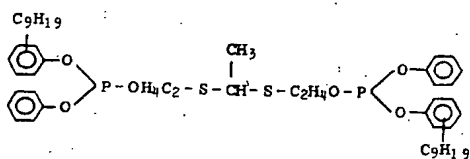
本発明の前記一般式(I)で表わされる代表的な化合物をあげれば、たとえば次の第1表の化合物がある。

第1表 本発明における代表的な化合物
(平均示性式)

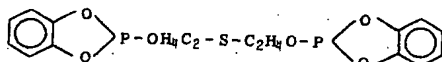
例 1



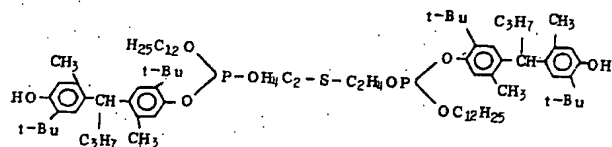
例 2



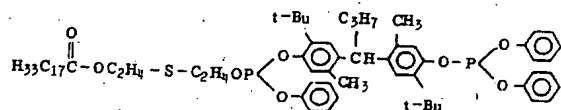
例 3



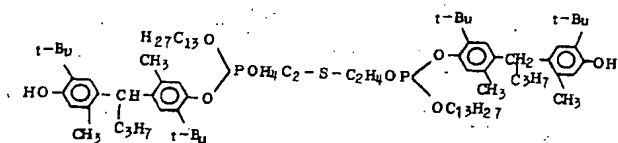
例 7



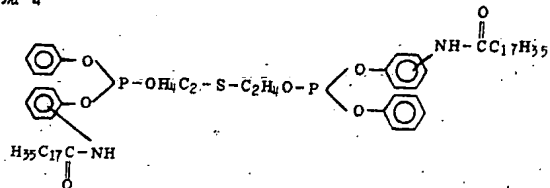
例 8



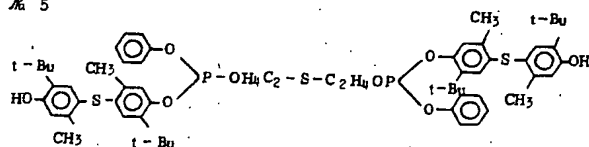
例 9



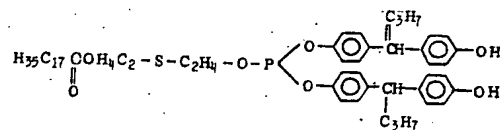
例 4



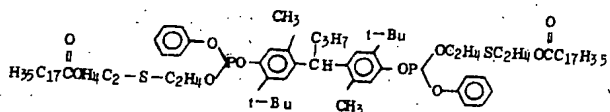
例 5



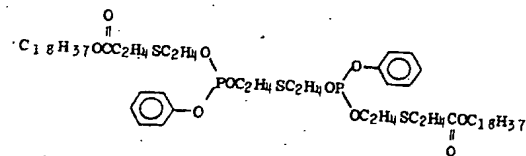
例 6



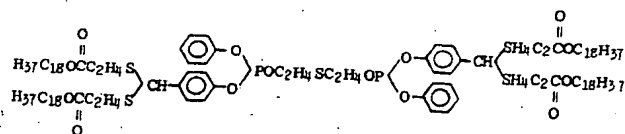
例 10



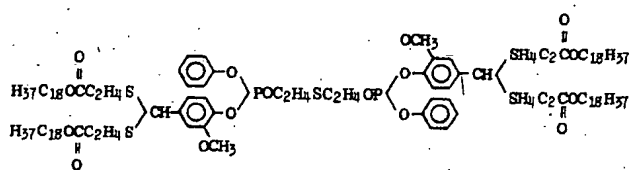
例 11



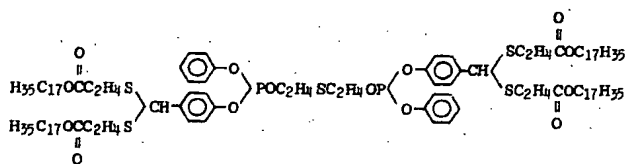
例 12



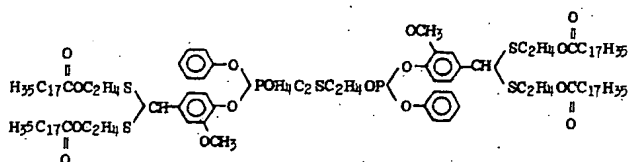
№ 13



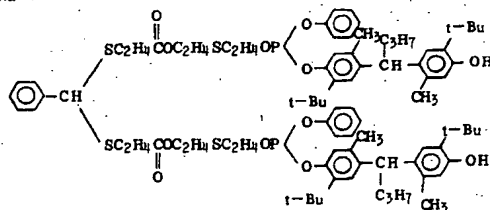
№ 14



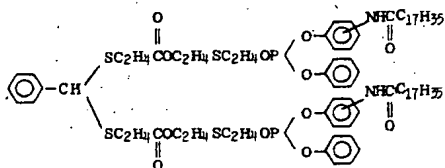
№ 15



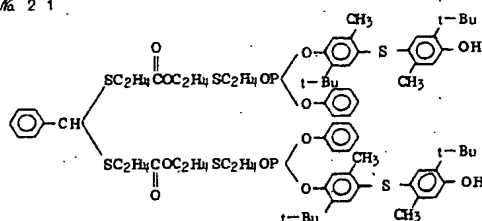
19



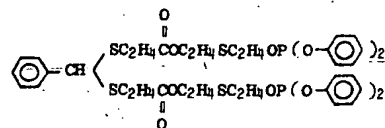
第 20



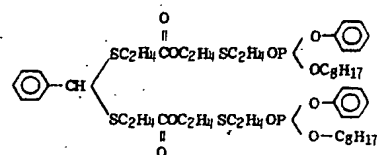
№ 2 1



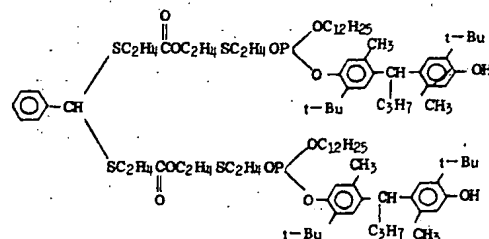
16 1 6



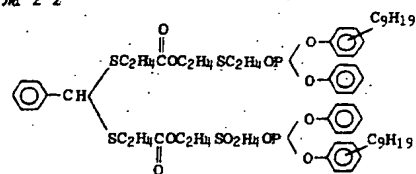
No 17



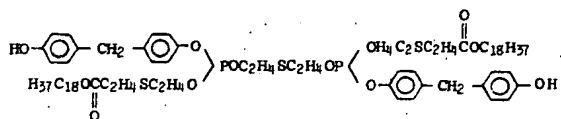
16 1 8



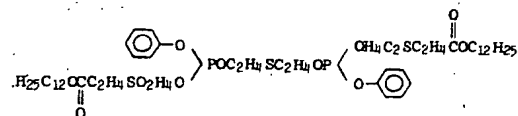
AG 2 2



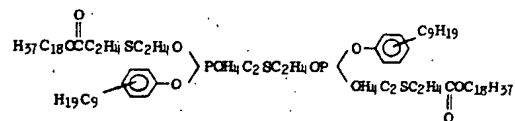
AG 2 3



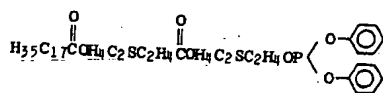
No 2 4



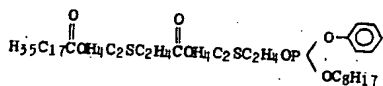
No 2 5



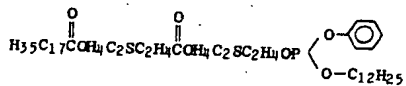
№ 26



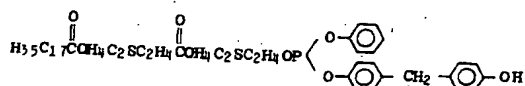
№ 27



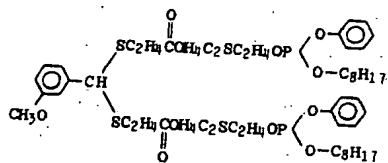
№ 2 8



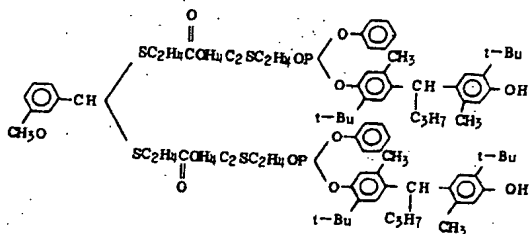
№ 29.



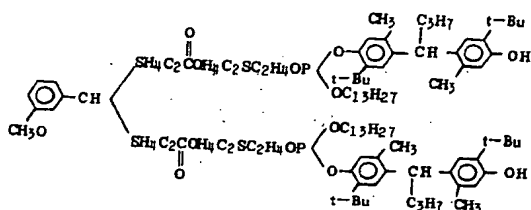
№ 3 4



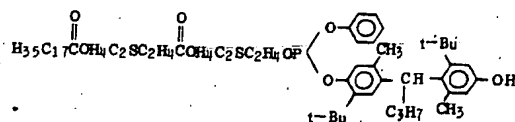
16 3 5



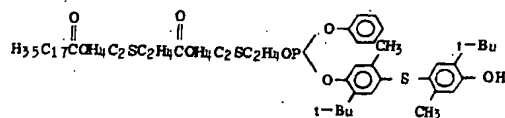
16 3 6



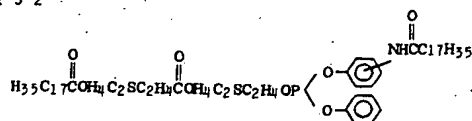
№ 3 0



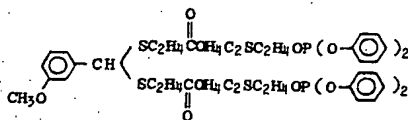
版 3 1



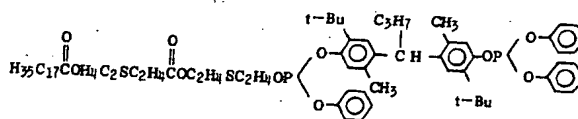
版 3 2



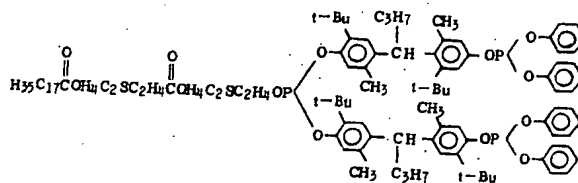
Ka 3 3



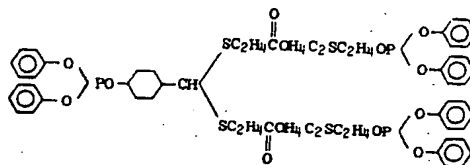
AK 37

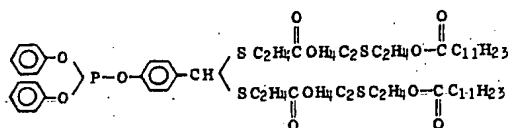


№ 3 8



№ 59





底 1, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 23 および 24 は、それぞれ β -チオエタノールとトリフェニルホスファイトとをアルカリ触媒の存在下に反応させたのち、それぞれのアルコール類および／又はフェノール類をエステル交換することによつて製造した。底 2 は、エチレンビスチオエタノールとトリフェニルホスファイトとを反応させたのちニルフェノールにせりエステル交換することによつて製造した。底 3 は β -チオエタノールとオルソフェニレンホ

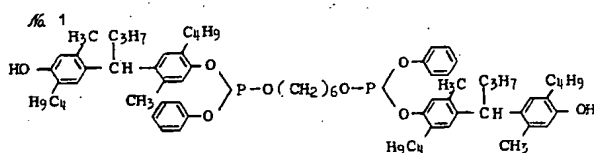
スホクロロライドとを反応させることにより製造した。化合物 6 は β -チオエタノールとステアリン酸とを反応させそのモノエステルにトリフェニルホスファイトを反応させたのち、ブチリデンビスフェノールとエステル交換を行なつて製造した。化合物 8 は、化合物 6 の場合のブチリデンビスフェノールの代りに 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)を用いてエステル交換を行なつた後、さらにトリフェニルホスファイトによりエステル交換を行なつて製造した。化合物 10 は、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスファイトとを反応させたのち、 β -チオエタノールのステアリン酸モノエステルとエステル交換を行つて製造した。化合物 16 は、フェニルメチレンプロピオン酸と β -チオエタノールとのモノエステルにトリフェニルホスファイトを反応させて製造した。

化合物 17, 18, 19, 20, 21 および 22 は、化合物 16 で得られた化合物をそれぞれ相当するアル

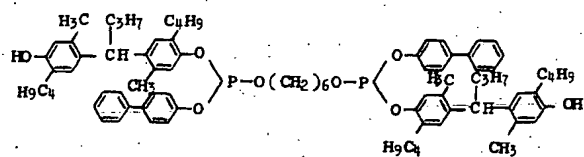
本発明の前記一般式(II)で表わされる代表的な化合物をあげれば、例えば次の第Ⅱ表の化合物がある。

第 1 表

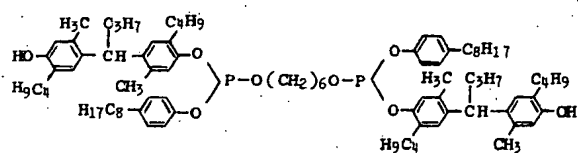
平均示性式



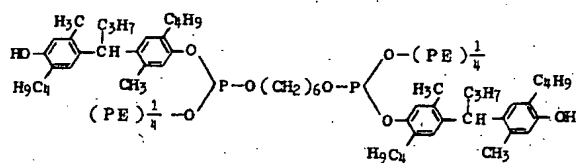
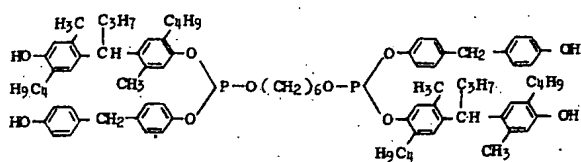
No. 2



No. 3

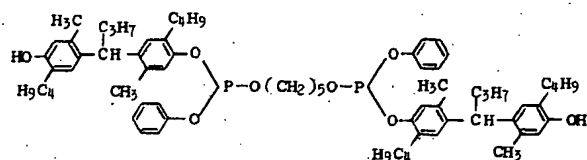


No. 4

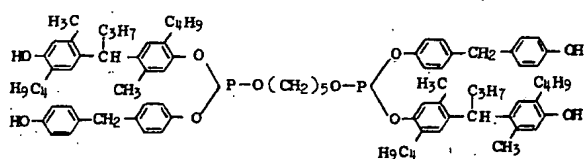


PE: Pentaerythritol

No. 9

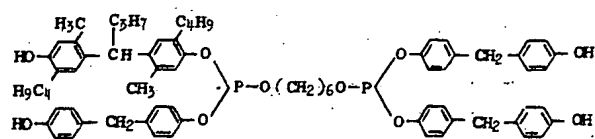


No. 10

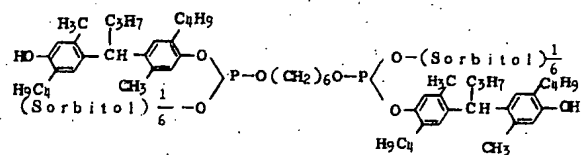


No. 5

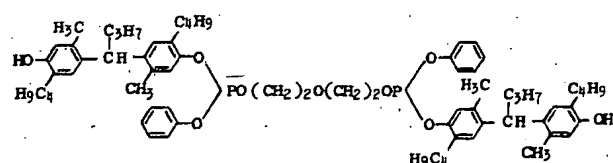
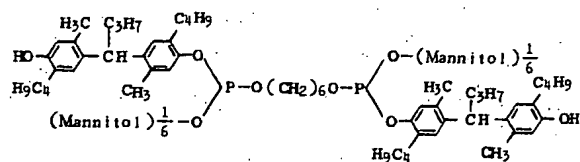
特開 昭49-29339(16)



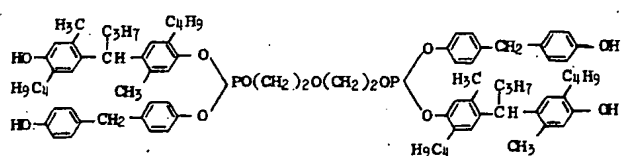
No. 6



No. 7



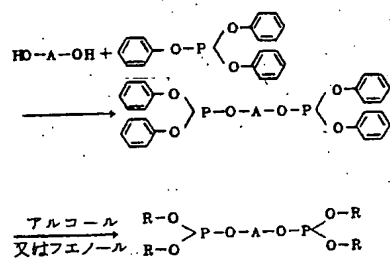
No. 12



この一般式(II)で表わされるホスファイト類は常温付近で固状であり、60~135℃付近で液状になる。

このホスファイト類はトリフェニルホスファイトとグリコールとの反応生成物に相当するアルコールおよび/またはフェノールをエステル交換させることによつて製造した。その化学式

及び一、二の製法例を示せば次の通りである。



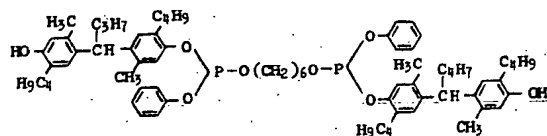
製法例 - 1

(C_6H_5)₂-P-O-(CH₂)₆-P-(C_6H_5)₂ の合成

0.2 モルのトリフェニルホスファイト（以下 TPP と称す）に 0.1 モルの 1, 6-ヘキサジオールを溶解させ 120 ~ 130 °C で 3 時間反応させたのち、120 °C / 10 mm Hg で脱フェノールを行ない戸過することにより無色液状の生成物を得た。

製法例 - 2

特開 昭 49-29339(17)



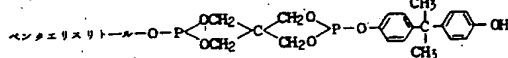
製法例 1 で製造した TPP と 1, 6-ヘキサジオールとの反応生成物 0.1 モル、4, 4'-ブチリデシビス（2-メチル-5-1-ブチルフェノール）0.2 モルと触媒として 0.1 % の炭酸カルシウムとを加え 130 °C で 3 時間反応させたのち減圧で脱フェノールし、次いで戸過して生成した。

前記一般式 (II) で表わされる代表的な化合物をあげれば、例えば次の第 I 表の平均示性式で表わされる化合物がある。

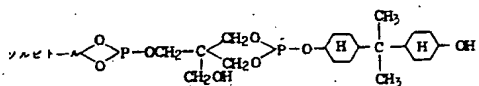
第 I 表

平均示性式

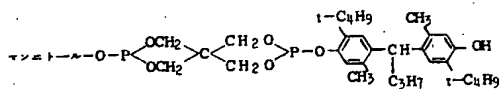
№ 1



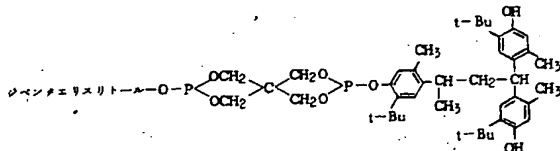
№ 2



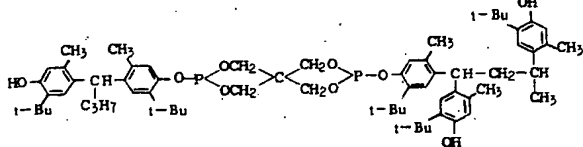
№ 3



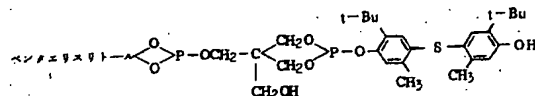
№ 4



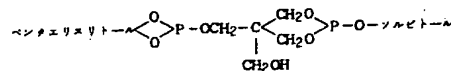
№ 5



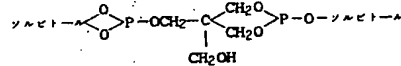
№ 6



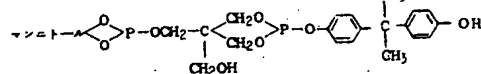
№ 7

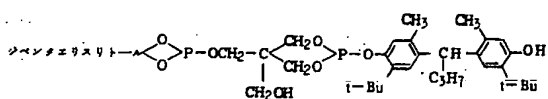


№ 8

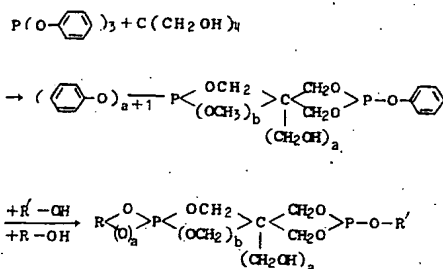


№ 9

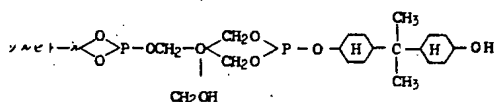




一般式(II)で表わされる新規ホスファイト化合物は一般にトリフェニルホスファイト、トリアルキルホスファイトとペンタエリスリトール、多価アルコールおよび／または多価フェノールとエステル交換することによつて容易に合成される。この反応式及び合成例の一部を示せば次の通りである。



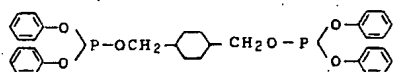
ビトールとの混合物を130℃で4時間反応させた後、120℃/10mmHgで脱フェノールを行い、白色粉末を得た。(融点45～51℃)



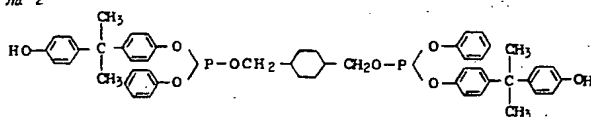
前記一般式(II)で表わされる代表的な化合物の平均示性式をあげればたとえば次の第IV表の平均示性式で示される化合物がある。

第IVの1表 平均示性式

例1



例2

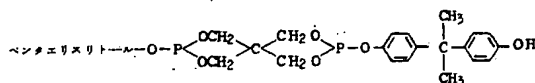


合成例-1

特開昭49-29339(18)

50.4g(0.4モル)のトリフェニルホスファイトと27.2g(0.2モル)のペンタエリスリトールとの混合物を130℃で3時間反応を行つた後これにさらに27.2g(0.2モル)のペンタエリスリトールと44.4g(0.2モル)のビスフェノールAを加えて反応を130℃2時間半続けた。(脱フェノール率97.5%)冷却後無色の液体が得られた。

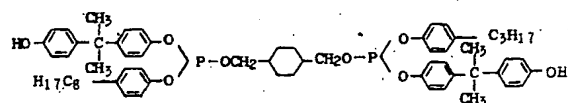
赤外吸収スペクトル等種々の分析の結果次の平均示性式をもつホスファイト化合物であることが確認された。



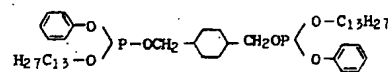
合成例-2

25.2g(0.2モル)のトリフェニルホスファイト、13.6g(0.1モル)のペンタエリスリトール、23g(0.1モル)の水添ビスフェノール-Aおよび18.2g(0.1モル)のソル

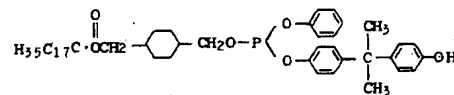
例3



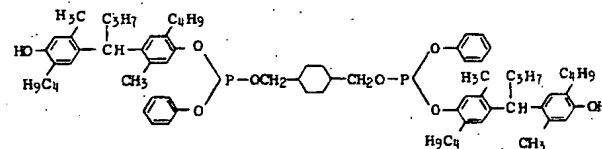
例4



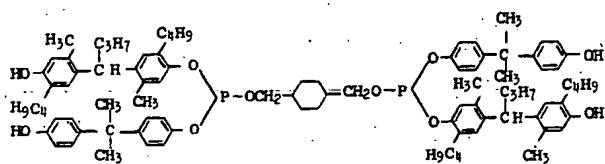
例5



例6

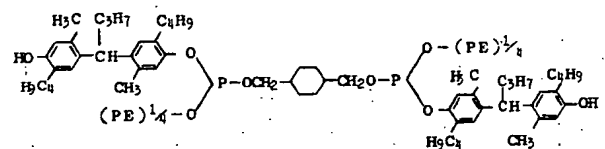


№ 7

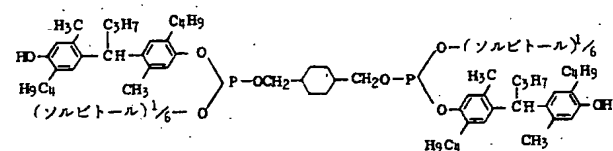


№ 8

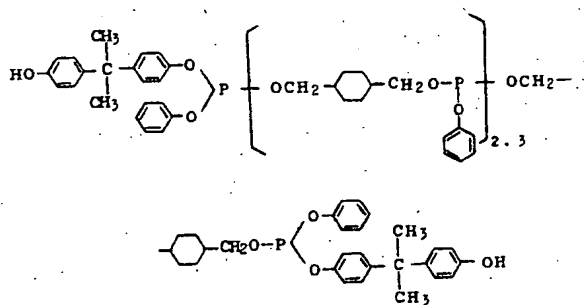
PE:ペンタエリスリトール



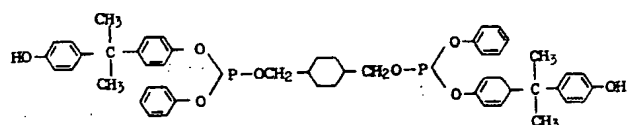
№ 9



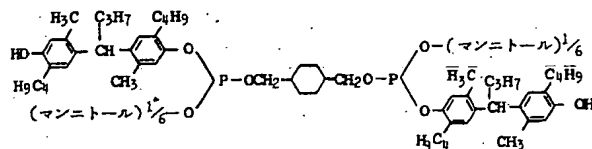
№ 12



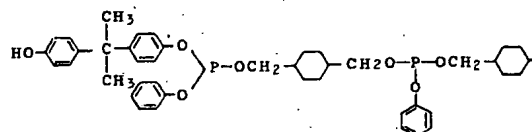
№ 13



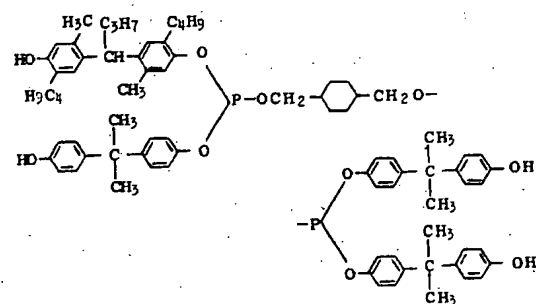
№ 10



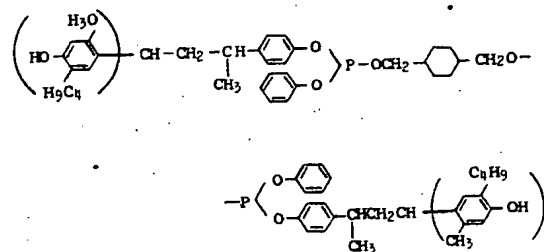
№ 11



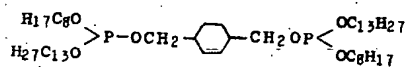
№ 14



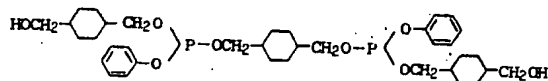
№ 15



例 16

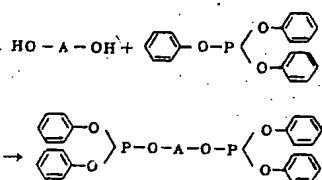


例 17



これら一般式(例)で表わされるホスファイト類はトリフェニルホスファイトとグリコールとの反応生成物に相当するアルコールおよび／またはフェノールをエステル交換させることによつて製造した。

次に化学式と合成例を示す。



し、130℃で3時間反応させた後減圧下に脱フェノールを行い過して白色粉末を得た。

(融点 52.3 ~ 57.0℃)

脱フェノール率 100%

P含量 理論値 5.38

実験値 5.30

合成例-3 例 11 の合成

31.0g (0.1モル)のTPPに9.6g (0.07モル)のジクロヘキサジメタノールを溶解し、130℃で3時間反応させた後、脱フェノールを行い中間体を合成した。次いでこの中間体に15.2g (0.07モル)のビスフェノール-Aおよび0.1%の炭酸カリウムを添加し140℃で2時間反応させ、次いで減圧下に脱フェノールを行い淡黄色の高粘稠液体を得た。

脱フェノール率 100%

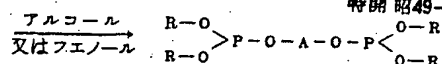
P含量 理論値 8.30%

実験値 8.20%

合成例-4 例 14 の合成

31.0g (0.1モル)のTPPに6.9g (0.05

特開昭49-29339(20)



合成例-1 例 1 の合成

31.0g (0.1モル)のトリフェニルホスファイト(以下TPPと称す)に7.2g (0.05モル)の1,4-シクロヘキサジメタノールを溶解させた後、120~130℃で3時間反応させ、次いで140℃/10mmHgで脱フェノールを行い過することにより無色液状の生成物を得た。

(脱フェノール率 98%)

P含量 実験値 10.69%

理論値 10.76%

合成例-2 例 6 の合成

合成例1で得られた1,4-シクロヘキサジメタノールビス(ジフェニル)ホスファイト(例1化合物)28.8g (0.05モル)に38.2g (0.1モル)の4,4'-ブチリデンビス(2-メチル-5-第3ブチルフエノール)を加え、さらに0.1%の炭酸カリウムを触媒として添加

モル)の1,4-ベンゼンジメタノールを加え、130℃で3時間反応させた後、脱フェノールを行つて中間体を合成し、次いでこの中間体に38.2g (0.1モル)の4,4'-ブチリデンビス(2-メチル-5-第3ブチルフエノール)、22.8g (0.1モル)のビスフェノール-Aおよび0.1%の炭酸カリウムを加え、150~160℃で2時間半反応させた後、脱フェノールを行い白色粉末を得た。

融点 62.8 ~ 69.5℃

脱フェノール 90%

理論値 4.37%

実験値 4.26%

その他の化合物も同様の操作で合成した。その形状は下記第IVの2表に示す通りである。

第 IV の 2 表

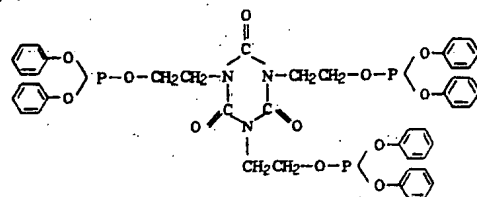
例 2	白色粉末	39.8 ~ 47.0℃
例 3	"	41.0 ~ 45.6℃
例 4	無色液体	

第 V 表

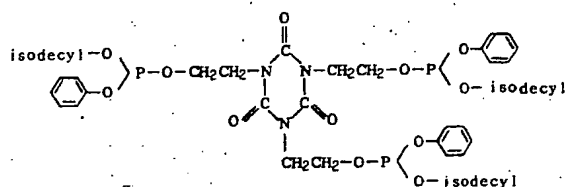
№ 5	無色粘稠液体	
№ 7	微黄色粉末	62.3 ~ 68.5 °C
№ 8	白色粉末	50.1 ~ 57.0 °C
№ 9	'	45.3 ~ 52.7 °C
№ 10	'	43.7 ~ 50.0 °C
№ 12	微黄色粉末	58.5 ~ 63.4 °C
№ 13	白色粉末	46.0 ~ 52.0 °C
№ 15	'	63.8 ~ 69.1 °C
№ 16	無色液体	
№ 17	無色粘稠液体	

次に本発明になる一般式(V)で表わされる分子内にヒドロキシアルキルイソシアヌレート残基を有する有機ホスファイト化合物の代表例を平均示性式として次の第V表に示した。

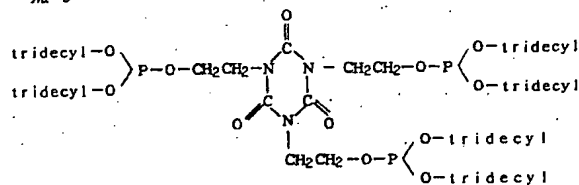
№ 1



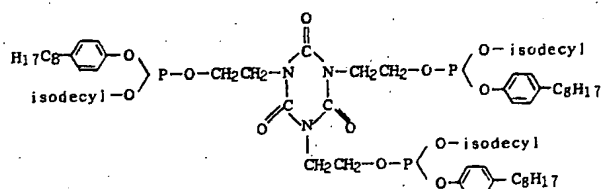
№ 2



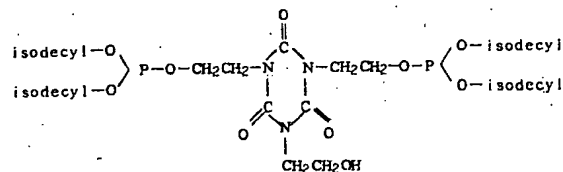
№ 3



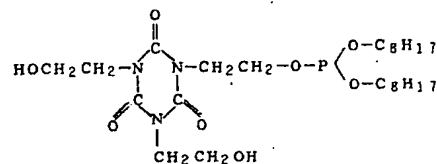
№ 6



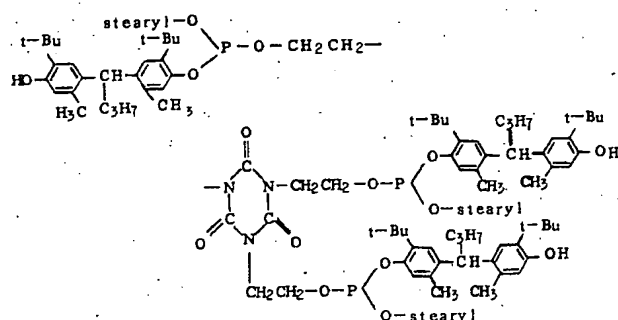
№ 7



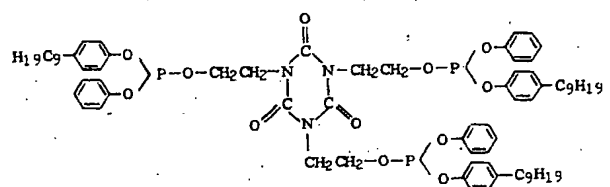
№ 8



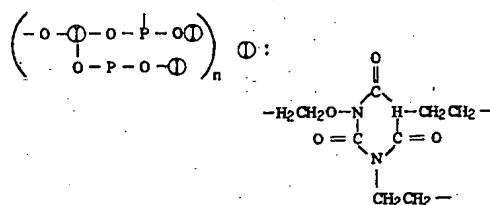
№ 4



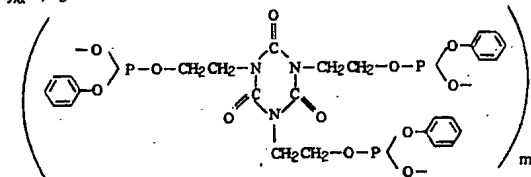
№ 5



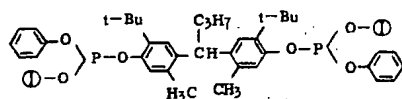
例 9



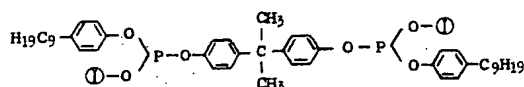
例 10



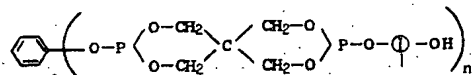
例 11



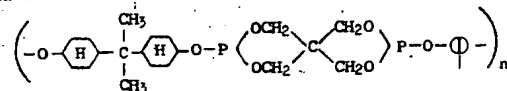
例 12



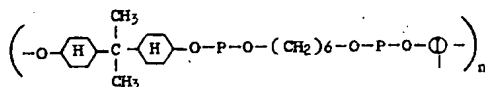
例 18



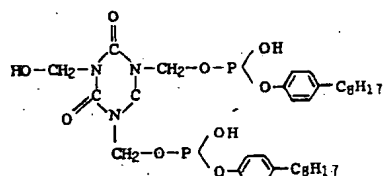
例 19



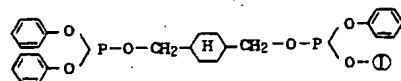
例 20



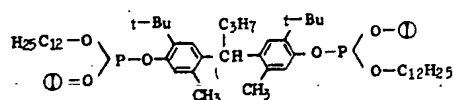
例 21



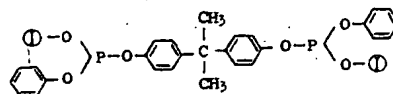
例 22



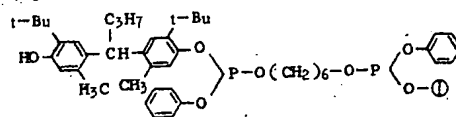
例 13



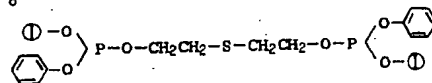
例 14



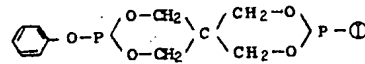
例 15



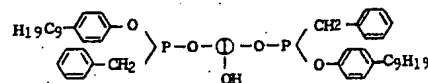
例 16



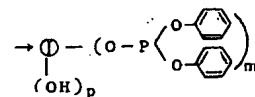
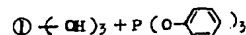
例 17



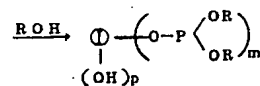
例 23



前記第 V 表に挙げられた化合物は一般に次のような化学式で合成される。



(但し $p + m = 3$)



合成例 - 1 例 1 の合成

窒素ガス気流下に 0.3 モルのトリフェニルホスファイトと 0.1 重量%の炭酸カリウムとを 150℃ に加熱した。

これに 0.1 モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを添加し 10~15 分

後に脱フェノールを行つて淡黄色高粘性液体が得られた。

脱フェノール率 100%

合成例-2 底2の合成

合成例1で得られた底1の化合物0.1モル、イソデカノール0.3モルおよび0.1重量%の炭酸カリウムを窒素ガス気流下に130~140℃、3時間反応させた後、脱フェノールによつて微黄色液体が得られた。

脱フェノール率 95%

合成例-3 底3の合成

0.1モルの底1化合物と0.6モルのトリデカノールおよび0.1重量%の炭酸カリウムを窒素ガス気流下に130~140℃、3時間加熱攪拌した後、脱フェノールを行い、微黄色の液体が得られた。

脱フェノール率 95%

合成例-4 底7の合成

0.1モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、0.2モルのフェニル・ジイ

0.1重量%の K_2CO_3 を加え、150℃に加熱する。

これに0.2モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを加え10~15分後に脱フェノールを行い、白色固体を得た。(融点160℃以上)

脱フェノール率 115%

合成例-7 底15の合成

0.1モルの1,6-ヘキサンジオール・フェニルジホスファイト、0.1モルのブチリデンビス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)、0.1モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート及び0.05重量%の K_2CO_3 を150℃で3時間反応させた後、減圧下に脱フェノールを行つて、白色固体を得た。(融点41~49℃)

脱フェノール率 93%

合成例-8 底17の合成

0.1モルのペンタエリスリトール・ビス(フェニル)ホスファイト、0.1モルのトリス(2

ソデシルホスファイト及び0.1重量%の炭酸カリウムとを窒素気流下に140~150℃で2.5時間反応させた後、微黄色粘性液体が得られた。

脱フェノール率 96%

合成例-5 底9の合成

0.1モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、0.1モルのトリフェニルホスファイト及び0.05重量%の炭酸カリウムとを130℃で3時間加熱攪拌した後、減圧下に脱フェノールを行い樹脂状固体を得た。(融点160℃以上)

脱フェノール率 100%

合成例-6 底11の合成

0.1モルのブチリデンビス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)、0.2モルのトリフェニルホスファイト及び0.1重量%の K_2CO_3 を130℃、3時間反応させた後、減圧下に脱フェノールを行う。(脱フェノール率98%)次いでこの生成物0.1モルに

-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートとを150℃で2時間反応させた後、減圧下に脱フェノールを行つて、粘性オイル状物質を得た。

脱フェノール率 100%

合成例-9 底19の合成

0.1モルのペンタエリスリトール・ビス(フェニル)ホスファイト、0.05モルのトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、0.05モルの水添ビスフェノール-Aおよび0.1重量%の K_2CO_3 との混合物を130℃、3時間加熱反応を行つた。次いで減圧下に脱フェノールを行い白色固体を得た。(融点150℃以上)

脱フェノール率 91.3%

その他のホスファイト化合物を前記合成例と同じようにして合成した。

形 状	融 点
4 白色粉末	40~50℃
5 無色粘稠液体	
6 無色オイル液	
8 白色固体	45~50℃
10 樹脂状固体	160℃以上
12 白色固体	150℃以上
13 白色固体	160℃以上
14 白色固体	150℃以上
16 粘稠オイル状	
18 白色固体	160℃以上
20 白色固体	160℃以上

本発明の一般式(M)で表わされるホスファイト類は通常、トリフェニルホスファイトと水添ビスフェノール-Aとをエステル交換させることによつて、容易に製造できる。この際、水添ビスフェノール-Aを前処理することによつて一部を2-シクロヘキセニル-2-(4-ヒドロキシシクロヘキサシル)プロパンにするか、ト

リフェニルホスファイトと水添ビスフェノール-Aとの反応生成物を熱処理するか、あるいは、この反応時に、2-シクロヘキシル-2-(4-ヒドロキシシクロヘキサシル)プロパンおよび/または2-シクロヘキセニル-2-(4-ヒドロキシシクロヘキサシル)プロパンを少量添加することによつて目的物を合成できる。

しかしながら、かかる合成例以外にも目的物を合成することが出来る。本発明はこれらの合成法によつて何等制限をうけるものではない。以下にその合成例を示す。

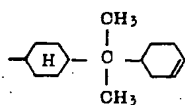
合成例1

240重量部の水添ビスフェノール-Aと0.24重量部のパラトルエンスルホン酸とを150℃で1時間前処理した後、これに310重量部のトリフェニルホスファイトと11重量部の炭酸カリウムとを加え、135℃で3時間反応させた後、減圧下に脱フェノールを行い、融点67.5~74.2℃の白色粉末を得た。

脱フェノール量 230重量部

(理論量282重量部)

分 子 量 3,500~4,500



約30重量部存在する。

[一般式(M)中のA=Al]

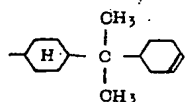
合成例2

240重量部の水添ビスフェノール-Aと155重量部のトリフェニルホスファイトとの混合物に触媒として0.8重量部の炭酸カリウムを加え、140℃で2時間半エステル交換を行つた後、さらに150℃で1時間加熱した。次いで減圧下に脱フェノールを行い融点61.0~70.0℃の白色粉末を得た。

脱フェノール量 120重量部

(理論量141重量部)

分 子 量 2,500~3,000



が約20重量部存在する。

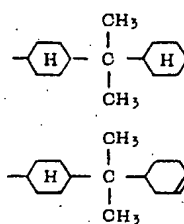
合成例3

31.5重量部の水添ビスフェノール-Aと、4.2重量部の2-シクロヘキシル-2-(4-ヒドロキシシクロヘキサシル)プロパンと、310重量部のトリフェニルホスファイトと、1.1重量部の炭酸カリウムとを135℃で3時間エステル交換反応を行つた後、減圧下に脱フェノールを行い、融点58~67℃の白色粉末を得た。

脱フェノール量 223重量部

(理論量282重量部)

分 子 量 2,000~2,700



38重量部

15重量部

存在する

その他同様の操作により次の化合物が合成された。

合成例	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅ (重量%)	融点(°C)	分子量
4	7	22	13	47	11	62-72	2200-3100
5	19	4	17	47	13	64-75	2700-3300
6	6	31	10	43	10	65-74	2400-3100
7	34	3	11	40	12	62-72	2500-3100
8	8	40	9	33	10	66-72	2200-3500
9	42	4	8	35	11	69-82	4000-6000
10	10	25	22	30	13	63-69	2200-3200
11	7	15	14	51	13	58-65	2100-2700

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。しかしながら本発明は次にあげられた実施例によつて限定されるものではない。

実施例 - 1

二酸化チタンを0.05%添加して艶消ししたナイロン66の1.00部を90%のギ酸に90部に溶かし、これに次の第Ⅵ表に記載の試料をそれぞれ1.0%加え、溶液と充分に混合する。

この溶液をガラス板上に均一に流し出し、

9	Ⅵ 8 (第Ⅱ表)	黄色
10	Ⅵ 11 (")	淡黄色
11	Ⅵ 1 (第Ⅲ表)	"
12	Ⅵ 5 (")	"
13	Ⅵ 10 (")	"
14	Ⅵ 2 (第Ⅳ表)	黄色
15	Ⅵ 6 (")	淡黄色
16	Ⅵ 17 (")	"
17	Ⅵ 3 (第Ⅴ表)	"
18	Ⅵ 19 (")	"
19	Ⅵ 21 (")	"
20	一般式(VI)-合成例-1	"
21	一般式(VI)-合成例-3	黄色

実施例 - 2

次の第Ⅵ表に記載した試料をナイロン66 100部に対し0.3部添加し普通の方法で紡糸、延伸して約60デニールの10本のフィラメント・ヤーンとした。

このヤーンを1デニールあたり0.5gの張力

105°Cの加熱空気中で乾燥し、フィルムを作る。

このフィルムを225°Cで30分間、加熱空気中で加熱する場合のナイロン66の変色程度を第Ⅶ表に示す。ただし、フィルムの色は暗褐色、黄褐色、淡褐色、黄色、淡黄色、微黄色の順にうすくなる。

本発明の安定剤がナイロンの熱による劣化をよく防止していることがわかる。

第 Ⅶ 表

実験番号	試 料	フィルムの色
1-1	なし	暗褐色
2	トリスノニルフェニルホスファイト	褐色
3	ビスフェノールA・ジフェニルホスファイト	赤褐色
4	Ⅵ 7 (第Ⅰ表)	黄色
5	Ⅵ 11 (")	淡黄色
6	Ⅵ 25 (")	"
7	Ⅵ 38 (")	"
8	Ⅵ 3 (第Ⅱ表)	黄色

下に5cm×5cmのアルミニウム・ホビン上に巻き取り220°Cの加熱空気中で30分間曝露した後、引張強さの残留値を測定した。結果を第Ⅷ表に示す。

第Ⅷ表の結果は本発明の安定剤がナイロン66の熱による強度低下を極めてよく防止していることを明らかに示している。

第 Ⅷ 表

実験番号	添 加 物	加熱後の 残留強さ(%)
2-1	なし	28
2	トリオクチルホスファイト	38
3	ビスフェノールA・ジステアリルホスファイト	43
4	Ⅵ 1 (第Ⅰ表)	65
5	Ⅵ 4 (")	80
6	Ⅵ 6 (")	82
7	Ⅵ 14 (")	86
8	Ⅵ 16 (")	90
9	Ⅵ 20 (")	76

10	底 24	(第I表)	85	30	底 9	(第II表)	86
11	底 26	(")	70	31	底 5	(第IV表)	92
12	底 33	(")	90	32	底 7	(")	82
13	底 35	(")	59	33	底 8	(")	73
14	底 39	(")	84	34	底 9	(")	76
15	底 1	(第II表)	55	35	底 10	(")	85
16	底 2	(")	68	36	底 11	(")	70
17	底 4	(")	78	37	底 12	(")	72
18	底 5	(")	72	38	底 13	(")	71
19	底 6	(")	80	39	底 14	(")	68
20	底 7	(")	65	40	底 15	(")	89
21	底 9	(")	80	41	底 1	(第V表)	88
22	底 10	(")	80	42	底 2	(")	76
23	底 12	(")	65	43	底 6	(")	93
24	底 2	(第III表)	80	44	底 7	(")	76
25	底 3	(")	78	45	底 8	(")	89
26	底 4	(")	55	46	底 11	(")	71
27	底 6	(")	59	47	底 13	(")	85
28	底 7	(")	70	48	底 15	(")	55
29	底 8	(")	76	49	底 17	(")	78

50	底 20	(第V表)	82
51	一般式[W]-合成例2		73
52	"	4	89
53	"	5	92
54	"	6	80
55	"	7	65
56	"	8	68
57	"	9	78
58	"	10	76
59	"	11	86

ナイロン66以外のポリアミド、例えば、ポリカブラミド(ナイロン6)、あるいは、ポリデカメチレンバラメチレンジプロバミド、ポリジバラアミノシクロヘキシルメタセバカミドのような環状核を含むポリアミドやN-アルキルポリアミド、N-メルカプトメチルポリアミドのような弾性ポリアミド、さらにエーテル結合を含むポリアミド等、各種のポリアミドについてもナイロン66と同様の安定化効果を示す。

実施例-3

50gのポリプロピレングリコールに0.2gのオクチル酸錫を添加し、この混合物に第Ⅱ表に記載の試料の1gをホモキサーで均一に混合する。0.05gの $N \equiv (CH_2)_3 \equiv N$ 、1gのシリコンオイル、2gの水の混合物を上記の混合物に添加し、25gのトリレンジイソシアネートを加え、ホモキサーではげしく攪拌してポリウレタンフォームを調整した。

このフォームを1週間、日光に曝露し、フォーム表面の変色を調べた。結果を第Ⅱ表に示す。ただし、ポリウレタン・フォームの色は褐色、淡褐色、淡黄褐色、黄色、淡黄色、微黄色の順にうすくなる。

本発明の安定剤がポリウレタン・フォームの着色防止にすぐれていることは第Ⅱ表より明らかである。

第 X 表

実験番号	添 加 物	フォームの色
3-1	な し	褐 色
2	トリスニルフェニルホスファイト	"
3	ジオクチル・フェニルホスファイト	淡褐色
4	底 2 (第I表)	淡黄色
5	底 3 (")	"
6	底 15 (")	"
7	底 27 (")	黄 色
8	底 40 (")	微黄色
9	底 2 (第II表)	"
10	底 4 (")	"
11	底 6 (")	黄 色
12	底 8 (")	"
13	底 10 (")	淡黄色
14	底 1 (第III表)	"
15	底 3 (")	"
16	底 5 (")	"
17	底 7 (")	"

3-18	底 10 (第II表)	淡黄色
19	底 1 (第IV表)	黄 色
20	底 3 (")	淡黄色
21	底 4 (")	"
22	底 11 (第IV表)	"
23	底 16 (")	"
24	底 4 (第V表)	"
25	底 5 (")	"
26	底 9 (")	微黄色
27	底 10 (")	"
28	底 22 (")	黄 色
29	底 23 (")	"
30	合成例-1 (一般式 [M])	淡黄色
31	" - 4 (")	黄 色
32	" - 7 (")	淡黄色
33	" - 11 (")	"

実施例 - 4

2.4g のポリテトラメチレンエーテルグリコールと 1.0g の 4,4'-ジフェニルメタンジイ

ソシアネートを 80℃ で 1 時間攪拌し、次いで 8.0g のジメチルホルムアミドに溶解し 5℃ に冷却してプレポリマーを得た。0.9g のヒドラジンヒドラートを 2.0g のジメチルホルムアミドに溶解した溶液を 15 分間にわたり前記プレポリマーに徐々に添加したところ 2,700 ポイズの重合体溶液を得た。該重合体溶液に第 X 表記載の試料の 1g を加えノズルを通して 80℃ の温湯中に紡糸し、350 デニール、20 フィラメントの弾性糸を得た。

得られた弾性糸をフェードオメーターにて 20, 40, 60 時間照射後の強度保持率を測定した。

結果を第 X 表に示す。

本発明の安定剤がポリウレタンの耐光性を向上させていることがよくわかる。

第 X 表

実験番号	添 加 物	フェードオメーター照射後の 強度保持率 (%) 20 時間, 40 時間, 60 時間		
4-1	な し	6.5	—	—
2	トリスニルフェニルホスファイト	35.3	—	—
3	ビスフェノール A・ジメチルホスファイト	29.6	—	—
5	底 4 (第I表)	98.6	85.2	58.6
6	底 8 (")	100.2	88.6	60.2
7	底 23 (")	102.5	89.7	45.5
8	底 35 (")	100.0	91.2	61.3
9	底 39 (")	104.6	85.2	53.3
10	底 1 (第II表)	97.0	90.0	50.3
11	底 3 (")	90.0	80.3	35.2
12	底 5 (")	101.5	88.7	45.8
13	底 7 (")	100.0	92.2	65.0
14	底 9 (")	93.3	83.0	37.6
15	底 2 (第III表)	95.3	90.5	60.0
16	底 4 (")	100.0	90.5	48.5
17	底 6 (")	105.1	87.8	66.3

4-18	底 8 (第Ⅱ表)	98.2	76.5	43.8
19	底 10 (")	102.6	90.2	61.3
20	底 5 (第Ⅳ表)	100.0	90.5	48.5
21	底 6 (")	93.3	83.0	37.6
22	底 7 (")	101.5	88.7	45.8
23	底 13 (")	97.0	90.0	50.3
24	底 14 (")	104.6	85.1	53.2
25	底 7 (第Ⅴ表)	102.1	87.8	61.3
26	底 8 (")	102.5	89.7	45.5
27	底 13 (")	98.6	85.2	58.6
28	底 15 (")	105.1	87.8	66.3
29	底 21 (")	95.3	90.5	60.0
30	合成例-2, (一般式[V])	100.0	92.2	65.0
31	" -3 (")	90.0	80.3	35.2
32	" -8 (")	104.6	85.1	53.2
33	" -9 (")	100.2	88.6	60.2
34	" -10 (")	100.0	91.2	65.2

実施例 - 5

本発明ポリアミド組成物の他の添加剤との併

(第Ⅱ表, 底 9.)

5-9	なし	黄色
5-10	Santo white powder	淡黄色
5-11	Topanol CA	"
12	ペンタエリスリトール	"
13	Irganox 1076	微黄色
14	トリブチルホレート	"
15	水添ビスフェノール A	"

実施例 - 6

本発明ポリウレタン組成物の他の添加剤との併用効果をみるために、次の配合で実施例-3と同じ操作をくり返して試験を行い、その結果を第Ⅳ表に示す。

(配合)

未安定化ポリウレタン	100.0部
本発明安定剤	1.0
他の添加剤	0.3

用効果をみるために、次の配合で実施例1と同じ操作をくり返して試験を行い、その結果を第Ⅳ表に示す。

(配合)

未安定化ナイロン66	100.0部
本発明安定剤	0.3部
他の添加剤	0.3部

第Ⅳ表

実験番号	他の添加剤	フィルムの色
(第Ⅰ表, 底7の場合)		
5-1	なし	黄色
2	BHT	微黄色
3	Irganox 1010	"
4	DSTDP	無色
5	ビスフェノール A	"
6	エポキシ大豆油	微黄色
7	Santonox R	"
8	Ca-ステアレート	"

第Ⅳ表

実験番号	他の添加剤	フォームの色
(第Ⅱ表, 底1の場合)		
6-1	なし	黄色
2	水添ビスフェノール A	淡黄色
3	トリブチルホレート	"
4	Irganox 1076	無色
5	ペンタエリスリトール	"
6	Topanol CA	"
7	Santo white powder	"

(第Ⅴ表, 底7の場合)

6-8	なし	黄色
9	BHT	無色
10	Irganox 1010	"
11	DSTDP	"
12	ビスフェノール A	微黄色
13	エポキシ大豆油	"
14	Santonox R	"
15	Ca-ステアレート	"

第Ⅻ表及び第Ⅺ表の結果は本発明組成物に他の添加剤を併用すると効果が更に向上することを示している。

特許出願人 アデカ・アーガス化学株式会社

代理人 古 谷 馨